(9) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

#### INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) Nº de publication :

(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

21) No d'enregistrement national :

2 850 021 03 00569

(51) Int CI7: A 61 K 7/50, A 61 K 7/075

② DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

Α1

- Date de dépôt : 20.01.03.
- 30) Priorité :

(71) Demandeur(s): L'OREAL Société anonyme — FR.

(72) Inventeur(s): SEBILLOTTE ARNAUD LAURENCE.

- Date de mise à la disposition du public de la demande : 23.07.04 Bulletin 04/30.
- 56 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule
- Références à d'autres documents nationaux apparentés :
- 73) Titulaire(s):
  - Mandataire(s): L'OREAL.
- 64 COMPOSITION MOUSSANTE POUR LE NETTOYAGE DE LA PEAU.
- En La présente demande concerne une composition aqueuse moussante pour application topique, contenant au moins un polyester aromatique anionique sulfoné, au mois un tensioacifi non ionique moussant et au moins un composé cationique multivalent.

La composition peut constituer notamment une composition moussante ayant un bon volume de mousse. Elle peut être utilisée notamment dans les domaines cosmétique ou dermatologique, comme produits de nettoyage ou de démaquillage de la peau, du cuir chevelu et/ou des cheveux.

FR 2 850 021 - A1

L'invention a pour objet une composition aqueuse moussante de nettoyage de la peau, contenant au moins un polyester anionique sulfoné, au moins un tensioactif non ionique moussant et au moins un composé cationique multivaient. L'invention se rapporte aussi aux utilisations de ladite composition comme composition moussante dans les domaines cosmétique ou dermatologique, notamment comme produit de nettoyage ou de démaquillage de la peau, du cuir chevelu et/ou des cheveux.

0 Les produits moussants de nettoyage de la peau actuellement commercialisés sont généralement sous forme de pains, de gels ou de crèmes moussantes. Ils contiennent ou non des savons.

Certains consommateurs reprochent aux produits moussants contenant des savons de provoquer des tiraillements de la peau, dus à leur détergence trop importante du fait de la présence des savons. Pour avoir un produit mieux toléré, on a cherché à avoir des produits sans savon qui contiennent des tensioactifs moussants majoritairement non ioniques. Toutefois, les compositions moussantes sans savon sont généralement assez fluides, ce qui rend leur manipulation parfois délicate. En outre, dans de tels produits de faible viscosité, il est difficile voire impossible de maintenir en suspension des particules soildes ou insolubles, ce qui peut être utile, par exemple quand on veut y introduire des exfoliants physiques, ces exfoliants permettant d'éliminer les peaux mortes et rendre ainsi la peau plus lisse et plus douce, ou bien quand on veut y introduire de l'huile en suspension pour apporter une valence soin au produit.

Par ailleurs, il est difficile d'épaissir ces compositions moussantes tout en gardant de bonnes propriétés moussantes, car l'addition d'épaississants pour augmenter la viscosité a généralement comme conséquence l'obtention de produits dont la mousse se développe difficilement ou même pas du tout. On dit que le produit possède un mauvais démarrage en mousse. En outre, l'introduction d'épaississants peut donner des produits qui se mélangent mal à l'eau et forment alors des « paquets » lors de l'étalement sur la peau, ce qui est rédhibitoire pour l'utilisateur.

35

40

45

30

15

20

25

Ainsi, il est connu d'épaissir les produits moussants sans savon avec des composés alkyl- ou acyl-oxyéthylénés ou des éthers oxyéthylénés ou avec des polymères comme les polysaccharides tels que les gommes de cellulose ou de guar ou leurs dérivés, et comme les dérivés acryliques associatifs (amphiphiles) ou non associatifs.

Toutefois, lorsqu'on augmente le pourcentage des composés alkyl- ou acyloxyéthylénés, comme par exemple le PEG-120 methyl glucose dioleate ou encore le ceteareth-80 myristyl glycol classiquement utilisés, pour avoir un produit suffisamment visqueux, l'étalement du produit obtenu sur la peau se fait par paquets et n'est pas homogène. Et lorsqu'on augmente le pourcentage des polymères indiqués ci-dessus, les produits obtenus peuvent être visqueux mais ils ont à un démarrage en mousse médiocre, voire nul. Il est donc difficile d'épaissir des milieux riches en tensioactifs, tels que les produits moussants, tout en conservant les propriétés requises, à savoir un bon mélange à l'eau et une transformation rapide en mousse.

Il subsiste donc le besoin d'une composition moussante sans savon, ayant une bonne qualité de mousse et une viscosité satisfaisante.

La demanderesse a trouvé de manière surprenante que l'association de polyesters aromatiques anioniques sulfonés, appelés aussi oligoesters ou oligomères copolyesters, avec des tensioactifs non ioniques moussants et des composés cationiques multivalents permettait l'obtention de compositions aqueuses moussantes de viscosité élevée et de bonne qualité moussante.

Ainsi, la présente demande a pour objet une composition aqueuse moussante pour application topique, contenant au moins un polyester aromatique anionique sulfoné, au moins un tensioactif non ionique moussant et au moins un composé cationique multivalent.

20 Certes, le document WO-A-98/41558 (Rhodia) décrit des copolyesters qui gélifient les milieux aqueux. Toutefois, ce document ne décrit pas que ces polymères puissent gélifier des milieux contenant un tensioactif moussant et ne décrit pas l'association avec les composés cationiques multivalents. Par ailleurs, les polyesters utilisés dans la présente demande se différencient de ceux décrits dans ce document par le fait qu'ils ne gélifient pas l'eau contrairement à ceux recherchés dans le document WO-A-98/41558.

La composition selon l'invention constitue une composition moussante. On entend par "composition moussante"; une composition apte à mousser avec de l'eau, c'est-à-dire une composition qui, par mélange à l'eau, va donner une mousse. Cette composition n'est pas à l'état de mousse à l'origine, mais quand on y ajoute de l'eau, elle produit de la mousse.

La composition selon l'invention est utilisable dans le domaine du nettoyage de la 35 peau, des cheveux ou des muqueuses. Elle est particulièrement bien adaptée au nettoyage de la peau ; elle forme une belle mousse avec un démarrage de mousse facile, tout en ayant une viscosité suffisante pour que la manipulation soit facile, et que par exemple la composition ne coule pas entre les doigts.

40 La composition selon l'invention est destinée à une application topique et elle contient donc un milieu physiologiquement acceptable. On entend dans la présente demande par « milieu physiologiquement acceptable », un milieu compatible avec toutes les matères kératiniques telles que la peau y compris le cuir chevelu, les ongles, les muqueuses, les yeux et les cheveux ou toute autre zone cutanée du corps. Par ailleurs, il s'agit d'un milieu aqueux, c'est-à-dire d'un milieu comportant une quantité d'eau d'au moins 30 % en poids par rapport au poids total de la composition. La composition de l'invention peut constituer notamment une composition cosmétique ou dermatologique.

On entend par ailleurs par "composé cationique multivalent", un composé comportant un cation ayant une valence d'au moins 2 (cation bivalent). Il peut s'agir d'un cation métallique ou organique ayant une valence 2 à 10 et de préférence de 2 à 4, et plus préférentiellement de cations métalliques bivalents ou trivalents.

La viscosité des compositions selon l'invention est mesurée au moyen d'un Rhéomat 180 (de Mettler) (gradient de cisaillement de 200 s¹ à 25°C) ou bien au moyen d'un rhéomètre RS 150 Haake (distribué par la société RHEO) (à un gradient de cisaillement de 10° s¹) lorsque la viscosité est trop importante pour être mesurée avec le Rhéomat 180. Les compositions de l'invention se caractérisent par une viscosité à 25°C allant généralement d'environ 3 Pa.s à environ 3000 Pa.s pour un gradient de cisaillement de 10° s¹.

L'association de polyesters aromatiques anioniques sulfonés et de composés cationiques multivalents utilisés dans la présente demande permettent de donner une viscosité appropriée à une composition contenant au moins un tensioactif non ionique moussant, tout en donnant un démarrage de mousse et une qualité de mousse particulièrement satisfaisants.

Ainsi, la présente invention a également pour objet l'utilisation d'au moins un polyester aromatique anionique sulfoné et d'au moins un composé cationique multivalent, pour épaissir une composition aqueuse contenant au moins un tensioactif non ionique moussant.

D'autres caractéristiques, aspects et avantages de la présente invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui va sujvre.

### 30 1- Polyesters aromatiques anioniques sulfonés

10

15

20

25

Les polyesters utilisés selon l'invention présentent les caractéristiques suivantes : - Ils sont anioniques.

Quand ils sont utilisés seuls dans l'eau, ils ne gélifient pas le milieu aqueux, contrairement à d'autres polymères analogues, et par exemple ceux décrits dans le document WO-A-98/41558, c'est-à-dire qu'ils conduisent à des solutions aqueuses de viscosité inférieure à 500 mPas même à des concentrations élevées (20 % à 30 % du poids total de la solution).

En outre, selon un mode préféré de réalisation de l'invention, les polyesters utilisés dans la composition de l'invention présentent de préférence une conductivité inférieure à 0,6 mS/cm (millisiémiens par centimètre) et de préférence inférieure 0,4 mS/cm pour une concentration en polyester de 2 % en poids dans l'eau déminéralisée. Les polyesters ayant cette caractéristique de conductivité permettent de créer les gels de viscosité élevée en présence de tensioactifs non ioniques.

Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, les polyesters aromatiques anioniques sulfonés utilisés selon l'invention peuvent être constitués de motifs A,

de motifs B et de motifs C, le motif A étant choisi parmi l'acide isophtalique (IPA) (ou acide 1,3-benzènedicarboxylique), l'acide téréphtalique (ou acide 1,4-benzènedicarboxylique) et leurs mélanges, le motif B étant l'acide 5-sulfo-benzène dicarboxylique (acide sulfoisophtalique) ou son sel de sodium (sulfoisophtalate de sodium), le motif C étant choisi parmi le diéthylène glycol (DEG), l'éthylène glycol, le 1,4-cyclohexane diméthanol (1,4-CHDM) et leurs mélanges.

Les mesures de conductivité de ces polymères particuliers ont été réalisées pour des solutions à 2 % en poids dans l'eau déminéralisée, à l'aide d'un conductimètre CDM230 fabriqué par Meter Lab; mesures prises à 25°C.

Les valeurs de conductivité mesurées des différents polymères sont données dans le tableau 1 suivant :

Tableau 1

Nom AQ AQ AQ 55 POLY POLY POLY AQ AQ commercial 29D 385 S CARE CARE CARE 1045 14000 (1) (2) (3) PS20 PS30 PS32 (7) (8) (4) (5) (6)Structure Linéai-Linéai-Linéai-Linéai-Linéai-Linéai-Rami-Ramidu re re re re re re fié fié squelette 29°C à 38°C à 55°C à 45°C à 45°C à 55°C à Τg -3°C 7°C 0% 0% 0% 0% 0% 0% HR\* HR\* HR\* HR\* HR\* HR\* Conducti-1.306 0.886 0.886 0.420 0.277 0.250 0.374 0.307 vité du polyester à 2% dans l'eau (mS/cm) Comporte-Dépha Dépha Dépha Gel Gel Gel Gel Gel ment du sage sage sage polyester en présence du tensioactif non ionique (APG) et Mg2+

15

20

<sup>\*0%</sup>HR signifie 0% d'humidité relative

<sup>(1)</sup> Eastman AQ 29D: copolymère diéthylène glycol / cyclohexane di-méthanol / isophtalate / sulfoisophtalate de sodium en dispersion dans l'eau à 30 % (nom CTFA: diglycol/CHDM/isophthalates/SIP copolymer).

(2) Eastman AQ 38S: copolymère isophtalate / sulfoisophtalate de sodium / diméthylol cyclohexane / diéthylène glycol (nom CTFA: diglycol/CHDM/isophthalates/ SIP copolymer).

- 5 (3) Eastman AQ 55S: copolymère de diéthylène-glycol/ cyclohexane di-methanol / isophtalates / sulfo-isophtalate de sodium (nom CTFA: diglycol/CHDM/isophthalates/SIP copolymer).
- (4) Polycare PS20 (Rhodia): copolymère isophtalate / téréphtalate / sulphoisophtalate de sodium / éthylène glycol (nom CTFA: terephtalic acid/isophtalic acid/sodium isophtalic acid sulfonate/glycol copolymer).
- (5) Polycare PS30 (Rhodia) : copolymère isophtalate / téréphtalate / sulphoisophtalate de sodium / éthylène glycol (nom CTFA: terephtalic acid/isophtalic acid/isophtalic
  - (6) Polycare PS32 (Rhodia) : copolymère isophtalate / téréphtalate / sulphoisophtalate de sodium / éthylène glycol (nom CTFA: terephtalic acid/isophtalic acid/sodium isophtalic acid sulfonate/glycol copolymer).
  - (7) Eastman AQ 1045: Polyester aromatique à groupements sulfonates de sodium, présentant des motifs aliphatiques très ramifiés.
- (8) Eastman AQ 14000: Polyester aromatique à groupements sulfonates de
   sodium, présentant des motifs aliphatiques très ramifiés.

20

35

Ainsi, on peut utiliser notamment comme polyester dans la présente invention, ceux commercialisés sous les dénominations Polycare PS20, Polycare PS30, Polycare PS32 par la société Rhodia, ceux commercialisés sous les dénominations Eastman AQ 1045, Eastman AQ 14000 par la société Eastman Kodak, et aussi Eastman AQ 1950 et AQ 1350 par la société Eastman Kodak,

Les polyesters Eastman AQ 1045, Eastman AQ 14000, Eastman AQ 1950 et AQ 1350 comprennent l'acide isophtalique comme motif A, le sel de sodium de l'acide 5-sulfo-benzène dicarboxylique (isophtalate de sodium) comme motif B, du diéthylène glycol et du 1.4-cyclohexane diméthanol comme motifs C. Ainsi, ils présentent la structure suivante répétée jusqu'à obtention du polymère final :

40 Ces polyesters peuvent être linéaires ou ramifiés. Les méthodes pour synthétiser des polyesters ramifiés sont décrits dans les documents US-4,132,707, US-A- 4,145,466, US-A-4,999,388, US-A-5,000,991, US-A-5,110,844, US-A-5,128,383 et US-A-5,134,028.

Les polyesters Polycare PS20, Polycare PS30 et Polycare PS32 comprennent l'acide isophtalique et de l'acide téréphtalique comme motifs A, le sel de sodium de l'acide 5-sulfo-benzène dicarboxylique comme motif B, et du diéthylène glycol comme motif C. Ainsi, ils présentent la structure approximative suivante répétée jusqu'à obtention du polymère final:

La quantité de polyester dépend de la viscosité souhaitée pour la composition finale. Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, le polyester utilisé dans la composition de l'invention est de préférence présent en une quantité égale ou supérieure à 10 % en poids (en matière active), mieux égale ou supérieure à 20 % en poids (en matière active) par rapport au poids total de la composition. La quantité de polyester peut aller par exemple de 10 à 40 % en poids et mieux de 20 à 35 % en poids de matière active par rapport au poids total de la composition.

#### 20 Tensioactifs non ioniques

10

15

30

35

40

La composition moussante selon l'invention contient au moins un tensicactif non ionique moussant qui va apporter le caractère moussant à la composition.

La quantité de tensioactifs non ioniques moussants peut aller par exemple de 2 à 50 % en poids, de préférence de 3 à 30 % en poids et mieux de 10 à 30 % en poids (en matière active) par rapport au poids total de la composition.

Il va de soi que si les références commerciales des tensioactifs utilisés contiennent déjà des cations multivalents et notamment des sels de magnésium (Mg²²), il suffira d'utiliser une telle référence pour avoir dans la composition à la fois le tensioactif et le cation multivalent, sans avoir besoin de rajouter un sel de cation multivalent, sauf si éventuellement la quantité de cations multivalents doit être complétée pour que la concentration en final en cations aille de 0,0013 à 0,02 mole pour 100 g du polymère contenu dans la composition.

Les tensioactifs non ioniques moussants utilisés selon l'invention peuvent être choisis notamment parmi les alkylpolyglucosides (APG), les esters de sucre, les dérivés de glucamine, les alcools gras polyglycérolés, les alcools ou esters gras polyalcoxylés, les éthers de polyéthylène glycol et/ou de polypropylène glycol, et leurs mélanges.

1) Les alkylpolyglycosides utilisés peuvent être plus particulièrement représentés par la formule (I) suivante :

#### R-O-(G), (1)

5

dans laquelle R représente un radical alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé. comportant de 6 à 30 atomes de carbone et de préférence 8 à 16 atomes de carbone, G représente un sucre réduit comportant de 5 à 6 atomes de carbone, et x désigne une valeur allant de 1 à 15.

10

15

Les alkylpolyglycosides préférés selon la présente invention sont des composés de formule (I) dans laquelle R désigne plus particulièrement un radical alkyle comportant de 8 à 16 atomes de carbone, G désigne le glucose, le fructose ou le galactose, x est une valeur allant 1 à 4 et plus particulièrement de 1,2 à 3. Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, on utilise des alkylpolyglucosides. c'est-à-dire des composés de formule (I) où G désigne le glucose, avec x avant de préférence une valeur allant de 1,2 à 3.

20 25

Comme alkylpolyglucosides, on peut citer par exemple le decylglucoside (Alkyl-C9/C11-polyglucoside (1.4)) comme le produit commercialisé sous la dénomination MYDOL 10 par la société Kao Chemicals, le produit commercialisé sous la dénomination PLANTAREN 2000 UP et PLANTACARE 2000 UP par la société Henkel, et le produit commercialisé sous la dénomination ORAMIX NS10 par la société Seppic ; le caprylyl/capryl glucoside comme le produit commercialisé sous la dénomination ORAMIX CG110 par la Société Seppic ou sous la dénomination LUTENSOL GD70 par la Société BASF; le laurylglucoside comme les produits commercialisés sous les dénominations PLANTAREN 1200 N et PLANTACARE 1200 par la société Henkel ; et le coco-glucoside comme le produit commercialisé sous la dénomination PLANTACARE 818/UP par la société Henkel, et leurs mélanges.

30

2) Les esters de sucre sont par exemple les esters de maltose, tels que ceux décrits dans le document EP-A-566438, tels que l'O-octanoyl-6'-D-maltose, ou encore le O-dodecanovI-6'-D-maltose décrit dans le document FR-A-2,739,556.

35

3) Comme dérivés de glucamine, on peut citer l'éthyl-2 hexyl oxy-carbonyl nméthyl glucamine,

40

4) Les alcools gras polyglycérolés sont des alkyl éthers de polyglycéryle, comportant un groupe alkyle ayant de 8 à 30 atomes de carbone et de préférence de 10 à 22 atomes de carbone. Comme alcools gras polyglycérolés, on peut citer par exemple le dodecanediol polyglycérolé (3,5 moles de glycérol) ou Polyglyceryl-3 hydroxylauryl Ether (nom CTFA) commercialisé sous la dénomination CHIMEXANE NF par la Société Chimex.

45

5) Les alcools ou esters gras polyalcoxylés sont des alkyl éthers de polyéthylène, comportant un groupe alkyle ayant de 8 à 30 atomes de carbone et de préférence de 10 à 22 atomes de carbone, et de 1 à 200 groupes d'oxyde éthylène. Il s'agit par exemple du laureth-7 (CTFA).

6) Les éthers de polyéthylène glycol et/ou de polypropylène glycol sont des condensats de polyéthylène glycol et/ou polypropylène glycol. Ce sont des composés de formule :

$$(OE)m - (OP)n - (OE)q$$

Ce sont par exemple les poloxamer (CTFA) de poids moléculaire variant entre 500 et 100 000.

Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, la composition contient comme tensioactif, au moins un alkylpolyglycoside qui peut représenter une partie de la quantité ou toute la quantité de tensioactif moussant. La quantité d'alkylpolyglycoside(s) dans la composition de l'invention peut représenter par exemple de 0,1 à 100 % en poids, de préférence de 10 à 100 % en poids et mieux de 50 à 100 % par rapport au poids total de tensioactifs non ioniques.

#### 20 Composés cationiques

25

Les composés cationiques multivalents comportent notamment un cation choisi parmi les cations suivants : calcium (Ca²+), magnésium (Mg²+), strontium (Sr²+), crinc (Zn²+), baryum (Ba²+), cobalt (Co²+), cuivre (Cu²+), fer (Fe²+ou Fe³+), aluminium (Al²+) et leurs mélanges. Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, le cation présent dans le composé cationique est le magnésium.

Le ou les composés cationiques multivalents sont présents dans la composition de l'invention en une quantité telle que le cation soit présent en une concentration molaire de 0,001 à 0,02 mole pour 100 g de polymère, de préférence de 0,004 à 0,014 mole pour 100 g de polymère. Par exemple, si le cation est Mg²\* et que le sel utilisé est du chlorure de magnésium hydraté (MgCl<sub>2</sub>, 4,5 H<sub>2</sub>O), pour 100 g de polymère, on peut utiliser 0,0083 mole de Mg²\* (soit 0,2 g d'ion Mg²\*), ce qui correspond à 1,46 g de MgCl<sub>2</sub>, 4,5 H<sub>2</sub>O.

- 35 Ainsi, de manière générale, le composé cationique est de préférence présent dans la composition à des quantités allant de 0,001 à 3 % en poids, de préférence de 0,005 à 2 % en poids et mieux de 0,005 à 1 % en poids par rapport au poids total de la composition.
- 40 Le milieu physiologiquement acceptable de la composition de l'invention est un milieu aqueux, et il comprend donc de l'eau. La quantité d'eau peut aller de 30 à 99.85 % en poids et de préférence de 30 à 95 % en poids par rapport au poids total de la composition. Ce milieu peut être constitué d'eau ou d'eau et d'un ou plusieurs solvants choisis parmi les alcools inférieurs comportant de 1 à 8 atomes de carbone, tels que l'éthanol; les polyols tels que la glycérine; les glycols comme le butylène glycol, l'isoprène glycol, le propylène glycol, les polyéthylène glycols tels que le PEG-8; le sorbitol; les sucres tels que le glucose, le fructose, le maltose, le lactose, le sucrose; et leurs mélanges. La quantité de solvant(s)

dans la composition de l'invention peut aller de 0,5 à 30 % en poids et de préférence de 1 à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition.

La composition de l'invention a de préférence un pH compatible avec la peau, c'est-à-dire allant de préférence de 3 à 9 et mieux de 4 à 8.

Les compositions de l'invention peuvent contenir des adjuvants habituellement utilisés dans le domaine cosmétique ou dermatologique, et par exemple au moins un adjuvant choisi parmi les parfums, les conservateurs, les séquestrants (EDTA), les pigments, les nacres, les agents pour ajuster le pH, les tampons, les colorants solubles, les actifs, les charges minérales ou organiques, matifiantes, blanchissantes ou exfoliantes, les fibres, les polymères notamment non ioniques, ou anioniques autres que ceux décrits ci-dessus, les corps gras rendus compatibles ou non avec le milieu aqueux, comme les huiles ou les cires, et leurs mélanges. Les quantités de ces différents adjuvants sont celles classiquement utilisées dans le domaine considéré, et par exemple de 0,01 à 20 % du poids total de la composition. Ces adjuvants ainsi que leurs concentrations doivent être tels qu'ils ne modifient pas la propriété recherchée pour la composition de l'invention.

10

20 Comme actifs, on peut utiliser tout actif habituellement utilisé dans les domaines cosmétique et dermatologique, tels que les vitamines ou provitamines hydrosolubles ou liposolubles, par exemple les vitamines A (rétinol), C (acide ascorbique), B3 ou PP (niacinamide), B5 (panthénol), E (tocophérol), K1, le bêtacarotène, et les dérivés de ces vitamines et notamment leurs esters ; les stéroïdes, telles que la déhydroépiandrostérone (ou DHEA), ainsi que (1) ses 25 précurseurs et dérivés biologiques, en particulier les sels et esters de DHEA, tels que le sulfate et le salicylate de DHEA, la 7-hydroxy DHEA, la 7-céto DHEA, les esters de 7-hydroxy et 7-céto DHEA, notamment la 3-beta-acétoxy-7-oxo DHEA, et (2) ses précurseurs et dérivés chimiques, en particulier les sapogénines telles 30 que la diosgénine ou l'hécogénine, et/ou leurs dérivés tels que l'acétate d'hécogénine, et/ou les extraits naturels en contenant et notamment les extraits de Dioscorées, tels que l'igname sauvage (Wild Yam) ; les antiseptiques ; les antisébohrréïques; les antimicrobiens tels que le peroxyde de benzoyle, l'acide salicylique, le 2,4,4'-trichloro-2'-hydroxy diphényl éther (ou triclosan), le 3,4,4'-35 trichlorocarbanilide (ou triclocarban), l'acide azélaïque ; les hydratants comme la glycérine, l'acide hyaluronique, le pyrrolidone carboxylique acide (PCA) et ses sels, le pidolate de sodium, la sérine, le xylitol, le tréhalose, l'ectoine, les céramides. l'urée : les agents kératolytiques et anti-âge tels que les alpha hydroxyacides comme l'acide glycolique, l'acide citrique, l'acide lactique, les béta 40 hydroxyacides comme l'acide salicylique, le coenzyme Q10; les filtres solaires; les azurants optiques ; les actifs amincissants comme la caféine, la théophyline, la théobromine ; les anti-inflammatoires tels que les acides 18 ß glycyrrhétinique, ursolique, et leurs mélanges. On peut aussi utiliser un mélange de deux ou plusieurs de ces actifs. Le ou les actifs peuvent être par exemple présents en une concentration allant de 0,01 à 20 %, de préférence de 0,1 à 10 % et mieux de 0,5 45 à 5 % du poids total de la composition.

Comme charges minérales, on peut citer le talc ou silicate de magnésium (granulométrie: 5 microns) tel que le produit LUZENAC 15 M00® commercialisé par LUZENAC, le kaolin ou silicate d'aluminium comme par exemple le KAOLIN SUPREME® commercialisé par IMERYS.

Comme charges organiques, on peut citer par exemple l'amidon comme par exemple AMIDON DE MAIS B® commercialisé par ROQUETTE, les microsphères de Nylon comme ORGASOL 2002 UD NAT CCS® commercialisé par ATOCHEM, les micro-sphères d'une enveloppe en copolymère de chlorure de vinylidene/Acrylonitrile/methacrylonitrile enfermant de l'isobutane, expansées comme EXPANCEL 551 DE® commercialisé par la Société EXPANCEL.

5

15

20

25

30

35

Comme fibres, on peut citer par exemple les fibres de polyamide, notamment en Nylon®, en particulier celles commercialisées sous les appellations Nylon 6 = Polyamide 6; Nylon 66 = Polyamide 6,6; Nylon 12 = Polyamide 12), plus particulièrement les fibres de polyamide 0.9 DTEX 0.3 MM commercialisé par Etablissements PAUL BONTE. On peut aussi utiliser les fibres de cellulose ou « Rayonne » telles que RAYON FLOCK RCISE NOOO3 MO4® commercialisé par la Société CLAREMONT FLOCK CORPORATION.

La composition aqueuse selon l'invention se présente généralement sous forme d'un gel aqueux mais elle peut éventuellement contenir une ou plusieurs huiles et se présenter alors sous forme d'une émulsion. Dans ce cas-là, les huiles sont celles classiquement utilisées dans le domaine cosmétique et dermatologique, et elles peuvent être choisies par exemple parmi les huiles d'origine végétale, les huiles de synthèse et les huiles minérales.

Ainsi, les compositions selon l'invention ont généralement l'apparence d'un gel transparent ou translucide ou d'une crème. Ces compositions sont stables et se rincent très bien (très bonne rinçabilité). Elles donnent des compositions moussantes ayant une viscosité appropriée grâce à la présence du polyester et du composé cationique multivalent utilisé et un bon volume de mousse malgré la présence de polymère. Ces compositions peuvent être utilisées en particulier dans les domaines cosmétique ou dermatologique, et elles peuvent constituer par exemple un produit de nettoyage et/ou de démaquillage de la peau, du cuir chevelu et/ou des cheveux, un shampooing pour les cheveux, un produit de gommage et/ou un produit exfoliant pour la peau.

Un autre objet de l'invention consiste en l'utilisation cosmétique de la composition telle que définie ci-dessus, comme produits de nettoyage et/ou de démaquillage de la peau, du cuir chevelu et/ou des cheveux, et/ou comme shampooing, et/ou comme produit de gommage et/ou produit exfoliant pour la peau. Quand la composition constitue un produit de gommage ou exfoliant, on peut alors y incorporer des charges exfoliantes comme par exemple des poudres de polyéthylène, des poudres de coque de noyaux (poudre de noyaux d'abricot), des billes d'huile de jojoba hydrogénés, des agglomérats de particules de silices, des poudres de céréale, de la pierre ponce ou poudres de pierre ponce.

Comme produit de nettoyage et/ou de démaquillage de la peau, les compositions selon l'invention peuvent être utilisées de deux façons :

- la première utilisation consiste à étaler le gel dans les mains, à l'appliquer sur le visage ou sur le corps puis à le masser en présence d'eau pour développer la mousse directement sur le visage ou le corps.
- l'autre utilisation possible de ce type de produit consiste à développer la mousse dans les paumes des mains avant d'être appliquée sur le visage ou le corps.
- 0 La composition peut être conditionnée en flacon air spray ou aérosol automoussant. Le produit est alors délivré sous forme de mousse qui s'applique directement sur la peau ou les cheveux.

Dans tous les cas, la mousse est ensuite rincée.

15

20

25

30

35

45

Un autre objet de l'invention consiste en un procédé cosmétique de nettoyage de la peau, du cuir chevelu et/ou des cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique la composition de l'invention, sur la peau, sur le cuir chevelu et/ou sur les cheveux, en présence d'eau, et qu'on élimine la mousse formée et les résidus de salissure par rinçage à l'eau.

Les compositions selon l'invention peuvent constituer aussi une composition pour le traitement des peaux grasses (ou séborrhéiques), notamment quand elles contiennent un actif spécifique de traitement des peaux grasses tels que, comme par exemple l'acide salicylique, l'acide azélaïque, le triclosan, le piroctone olamine (octopirox), la niacinamide (vitamine PF), le panthénol (vitamine B5).

Un autre objet de l'invention est l'utilisation de la composition telle que définie cidessus pour la préparation d'une composition destinée à traiter la peau grasse.

Exemples de compositions nettoyantes

Les exemples qui suivent servent à illustrer l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif. Les quantités indiquées sont en % en poids sauf mention contraire. (M.A. signifie de matière active, la matière première pouvant être dans certains cas un mélange).

Dans les exemples présentés ci-dessous dans le tableau 2, les contre-exemples 1, 2 et 3 constituent des exemples comparatifs, et les exemples 1, 2 et 3 des exemples selon l'invention.

Le contre-exemple 1 (sans tensioactif ni Mg2+) montre qu'une quantité de 30 % du polyester Eastman AQ 14000 seul dans l'eau ne permet pas de gélifier la composition. Le contre-exemple 2 (sans Mg2+) montre que le polyester seul (sans cation multivalent) ne permet pas d'obtenir un gel ayant la viscosité recherchée. L'exemple 1 montre l'intérêt de l'association utilisée selon l'invention (polyester + tensioactif + Mg2') pour obtenir un produit moussant visqueux par rapport aux contre-exemples 1 et 2. Les exemples 1, 2 et 3 contiennent respectivement les

polyesters Eastman AQ 14000, Polycare PS30 et Eastman AQ 1045. Le contreexemple 3 montre qu'un polymère tel que le Pemulen permet d'obtenir un gel, mais ce gel n'a pas de bonnes propriétés moussantes comme le montrent les tests comparatifs présentés plus loin.

Tableau 2

Evemple 1	Evennle 2	Evamenta 2		1 0 :	
Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3			Contre
			exemple 1		exemple
00.0/					3
	0	0	30 %	30 %	0
			(M.A.)	(M.A.)	1
0	25 %	0	0	0	0
	(M.A.)				1
0	0	30 %	0	0	0
		(M.A.)			"
					1
	i				
				l	
13 %	13 %	13 %		12.0/	13 %
(M.A.)					
()	(,	(101.71.)		(IVI.A.)	(M.A.)
0.2	0.2	0.2	0.2	0.0	0
-,-	0,2	","	0,2	0,2	0
0.44 %	0.44.9/	0.44.0/			
0, 1 1 70	0,74 /6	0,44 %	U	0	0
	l			l	
0	_				
U		"	0,21	0	0.37
0.40					
0,18	0	0,2	0	0,18	0
				1	
0 100					
Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100
Gel épais	Gel	Gel	Solution	Solution	Gel
translucide	translucide	translucide			épais,
lisse,					transpa-
homogéne			Diarione.		rent
		nemogene.			rent
5.9	7.5	6.4	6.1		6.2
-,		0,7	0,1	0,1	6,2
45.5					
					7,6 Pa.s
Mobile 4		Mobile 5	mPa.s	Mobile 3	Mobile 4
	l'appareil.				
180 Pa.s	2200 Pa.s	35 Pa.s	Non	Non	Non
	1		mesuré	mesuré	mesuré
			medure	medure	mesure
	30 % (M.A.) 0 0 13 % (M.A.) 0,2 0,44 % 0 0,18  Qsp 100 Gel épais translucide lisse, homogène 5,9 15 Pa.s Mobile 4	30 % (M.A.) 0 25 % (M.A.) 0 0 0 13 % (M.A.) 0 0 13 % (M.A.) 0 0 13 % (M.A.) 0,2 0,2 0,44 % 0,44 % 0 0 0,18 0 0,44 % 0,44 % 0 0 0,18 0 Gel épais translucide lisse, homogène lisse, homogène homogène. 5,9 7,5 15 Pa.s Mobile 4 17 Trop visqueux pour l'appareil.	30 % (M.A.)  0 25 % (M.A.)  0 0 30 % (M.A.)  13 % (M.A.)  13 % (M.A.)  13 % (M.A.)  0,2 0,2 0,2  0,44 % 0,44 % 0,44 %  0 0 0 0  0,18 0 0,2  Qsp 100 Qsp 100 Qsp 100  Gel épais translucide lisse, homogène homogène, homogène.  5,9 7,5 6,4  Trop visqueux pour l'appareil.	(M.A.)  0 25 % (M.A.)  0 0 0 0 0 0  13 % (M.A.)  0 (M.A.)  13 % (M.A.)  0 (M.A.)  0 0 0 30 % (M.A.)  0 (M.A.)  0 0 0 0 0 0  0 0,2 0,2 0,2  0,44 % 0,44 % 0,44 % 0  0 0 0 0 0,21  0,18 0 0,2 0,2 0,2  0,44 % 0,44 % 0,44 % 0  0 0 0 0 0,21  0,18 0 0,2 0  Gel épais translucide lisse et homogène homogène homogène. homogène. homogène.  5,9 7,5 6,4 6,1  Trop visqueux pour l'appareil.  15 Pa.s Mobile 4 l'appareil.	

<sup>(1)</sup> APG : Alkyl (C9/11) Polyglucoside (1.4) ou Decyl Glucoside en solution à 40%, 5 commercialisé sous la dénomination MYDOL 10 par la société Kao Chemicals ;

- (2) soit 0,06 g de Mg2+
- (3) PEMULEN TR-1 (Noveon): Acrylates/C10-30 alkyl acrylate crosspolymer
- (4) Les viscosités sont mesurées à 25°C avec le Rhéomètre Rhéomat 180 à l'aide d'un mobile 3, 4 ou 5 selon la gamme de viscosité, à 200 s¹. Les valeurs de viscosité sont celles relevées au temps zéro (t0).
- (5) Les viscosités sont mesurées à 25°C avec le rhéomètre Rhéostress RS 150 (HAAKE) distribué par la société RHEO. La viscosité des compositions est mesurée à un gradient de vitesse de 0,01 s¹.
- On a étudié les qualités sensorielles de la composition obtenue selon l'invention par rapport aux exemples comparatifs,

Le protocole suivi a été le suivant :

- 15 Avant toute utilisation des produits, les mains ont été lavées au savon de Marseille puis convenablement rincées et séchées.
  - 1- mouiller les mains en les passant sous l'eau courante, les secouer trois fois pour enlever le surplus d'eau ;
  - 2- placer 1 gramme de produit dans le creux d'une des mains ;
    - 3- travailler le produit entre les deux paumes pendant 10 secondes ;
    - 4- ajouter 2 ml d'eau et travailler le produit à nouveau pendant 10 secondes ; 5- rincer les mains sous l'eau :
    - 6- les essuver.

20

25

35

40

Les critères suivants notés sur une échelle de 0 à 10 ont été évalués à chaque étape du protocole :

- étape 3 : évaluation du démarrage de la mousse, c'est-à-dire de l'apparition
   des bulles : la note attribuée est d'autant plus élevée que l'apparition des premières bulles se fait rapidement.
  - étape 4 : évaluation de la qualité de mousse
    - Le volume de mousse : la note attribuée est d'autant plus élevée que le volume est grand ;
    - La taille des bulles composant la mousse: la note attribuée est d'autant plus élevée que les bulles sont grosses (on recherche des bulles de petite taille);
    - La densité: consistance, tenue de la mousse; la note attribuée est d'autant plus élevée que la densité est grande;
    - La douceur de mousse : la note attribuée est d'autant plus élevée que la mousse est douce.
  - étape 5 : évaluation pendant le rinçage
- 45 Le rinçage : la note attribuée est d'autant plus faible que la présence d'un film glissant difficile à éliminer est grande.

Les exemples selon l'invention ont été évalués (1) comparativement à une composition contenant un APG seul (Mydol 10) et (2) comparativement à une composition contenant un APG (Mydol 10) associé à un polymère acrylique (Pemulen TR1).

				*	
Critères	MYDOL 10	Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3	Contre
cosméti-	à 13% M.A.		i i		exemple 3
ques	dans l'eau				
Apparition des bulles	10	10	10	10	0
Volume de mousse	6,8	7,2	6,5	7	1,8
Taille des bulles	6	5,5	5,5	5,5	1,7
Densité	8	7,3	8	7,5	7,8
Douceur	4,5	6,2	6.8	6,5	7
de mousse				-,,-	
Rinçage	9,5	9,5	10	10	9,5

Le tableau 2 montre que les exemples 1, 2 et 3 selon l'invention sont caractérisés par une viscosité élevée et moussent aussi bien que le tensioactif à 13 % seul dans l'eau et nettement mieux que le contre exemple 3 dont les critères Apparition de mousse, Volume de mousse, Taille des bulles sont très mauvais.

Ainsi, la présente invention résout le difficile problème d'épaissir des milieux riches en tensioactifs non ioniques tels que les produits moussants, tout en conservant les propriétés requises, à savoir une transformation rapide en mousse.

#### REVENDICATIONS

- Composition aqueuse moussante pour application topique, contenant au moins un polyester aromatique anionique sulfoné, au moins un tensioactif non ionique moussant et au moins un composé cationique multivalent.
  - Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que les polyesters présentent une conductivité inférieure à 0,6 mS/cm.
- 3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que le polyester est constitué de motifs A, de motifs B et de motifs C, le motif A étant choisi parmi l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique et leurs mélanges, le motif B étant l'acide 5-sulfo-benzène dicarboxylique ou son sel de sodium, le motif C étant choisi parmi le diéthylène glycol, l'éthylène glycol, le 1,4-cyclohexane diméthanol et leurs mélanges.
  - 4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la quantité de polyester est égale ou supérieure à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

- 5. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que la quantité de polyester va de 10 à 40 % en poids et de préférence de 20 à 35 % en poids de matière active par rapport au poids total de la composition.
- 25 6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la quantité de tensioactif va de 2 à 50 % en poids et de préférence de 3 à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition.
- 7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, aractérisée par le fait que le tensioactif non ionique est choisi parmi les alkyl polyglucosides, les esters de sucre, les dérivés de glucamine, les alcools gras polyglycérolés, les alcools ou esters gras polyalcoxylés, les éthers de polyéthylène glycol et/ou de polypropytène glycol et leurs mélanges.
- 8. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que la quantité d'alkylpolylglycoside(s) va de 0,1 à 100 % et de préférence de 10 à 100 % en poids par rapport au poids total de tensioactifs non ioniques.
- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,
   caractérisée par le fait que le composé cationique multivalent comporte un cation choisi parmi les cations calcium, magnésium, strontium, zinc, baryum, cobalt, cuivre, fer, aluminium et leurs mélanges.
- Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le
   cation est le magnésium.

- 11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le composé cationique est présent en une quantité telle que le cation soit présent en une concentration molaire de 0,0013 à 0,02 mole pour 100 g de polymère.
- 12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend une quantité d'eau allant de 30 à 99,85 % en poids par rapport au poids total de la composition.

- 13. Utilisation cosmétique d'une composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comme produit de nettoyage et/ou de démaquillage de la peau, du cuir chevelu et/ou des cheveux et/ou comme shampooing et/ou comme produit de gommage et/ou produit exfoliant pour la peau.
- 14. Procédé cosmétique de nettoyage de la peau, du cuir chevelu et/ou des cheveux, caractérisé en ce qu'on applique la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, sur la peau, sur le cuir chevelu et/ou sur les cheveux, en présence d'eau, et qu'on élimine la mousse formée et les résidus de salissure par rinçage à l'eau.
  - 15. Utilisation de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, pour la préparation d'une composition destinée à traiter la peau grasse.
- Utilisation d'au moins un polyester aromatique anionique sulfoné et d'au moins
   un composé cationique multivalent, pour épaissir une composition aqueuse moussante contenant au moins un tensioactif non ionique.

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE 2850021

BAPPORT DE RECHERCHE



1

# PRÉLIMINAIRE établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

N\* d'enregistrement national

FA 628754 FR 0300569

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS Revendication(s) Classement attribué à l'invention par l'INPI Citation du document avec indication, en cas de besoin. Catégorie des parties pertinentes EP 0 413 418 A (IMAGINATIVE RES ASS) X 1-7,9, A61K7/50 20 février 1991 (1991-02-20) 11-14.16 A61K7/075 \* exemples 15-19 \* A EP 0 987 013 A (OREAL) 1-5.9-14 22 mars 2000 (2000-03-22) \* revendications \* WO 98 41558 A (RHONE POULENC CHIMIE) D,A 1-5 24 septembre 1998 (1998-09-24) \* le document en entier \* DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) A610 A61K Date d'achèvement de la recherche 11 novembre 2003 Couckuyt, P CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS T : théorie ou principe à la base de l'invention 12,99 I : théone ou principe à la base de l'invertion
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure
à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date
de dépôt ou qu'à une date postérieure.

D : dité dans la demande X : particulièrement pertinent à lui seul
 Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant

## ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0300569 FA 628754

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé di-dessus.

Les dits membres sont contenus au lichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 1-11-2003 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication	
EP 04	413418	А	20-02-1991	US AT CA DE DE EP ES US US	4992508 A 142663 T 2019117 A1 69028463 D1 69028463 T2 0413418 A2 2091797 T3 RE34682 E RE34716 E 5110862 A	12-02-1991 15-09-1996 16-12-1990 17-10-1996 06-02-1997 20-02-1991 16-11-1996 02-08-1994 06-09-1994 05-05-1992
EP 0	987013	A	22-03-2000	FR BR CN EP JP KR	2783168 A1 9904517 A 1251755 A 0987013 A1 2000119121 A 2000023069 A	17-03-2000 14-11-2000 03-05-2000 22-03-2000 25-04-2000 25-04-2000
 WO 9	841558	A	24-09-1998	FR AU EP WO US	2760643 A1 6922198 A 0966496 A1 9841558 A1 2002032301 A1	18-09-1998 12-10-1998 29-12-1999 24-09-1998 14-03-2002